Ueber die Bewegungserscheinungen an capillaren Quecksilberelektroden.

Inaugural-Dissertation

welche mit Genehmigung

der

philosophischen Fakultät der Universität Breslau

zur Erlangung der Doctorwürde

Donnerstag, den 6. Februar 1879, Vormittags 12 Uhr

in der kleinen Aula der Universität

gegen die Herren Opponenten:

Privatdocent Dr. **Felix Auerbach**, Assistent am physik. Institut

und

Dr. **Berthold Rostalski**, Assistent an der Sternwarte

öffentlich vertheidigen wird

Leo Graetz.

ACAD. LIBR. BAT. BERL.

BRESLAU.
F. W. Jungfer's Buchdruckerei.
1879.

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543119_0082

§ 1.

Die eigenthümlichen Bewegungserscheinungen an Quecksilberelektroden und überhaupt an Elektroden aus flüssigen Metallen haben der Reihe nach sehr verschiedene Erklärungen erfahren. Bringt man einen Quecksilbertropfen in verdünnte Schwefelsäure und verbindet ihn mit einem Pol einer elektrischen Batterie, so findet man, dass der Quecksilbertropfen in regelmässige Oscillationen geräth und dass zugleich im Innern der Säure Wirbel stattfinden, welche von der negativen Elektrode zum Quecksilber hin und von dort auf beiden Seiten zur Elektrode zurückfliessen. Diese Erscheinungen haben zuerst Henry, Hellwig und Gerboin beobachtet. Man hielt sie für direkte Wirkungen des Stromes und untersuchte sie daher unter den verschiedensten Modifikationen. Draper[1]) füllte ein Uförmiges Rohr mit Quecksilber und goss auf das Quecksilber in dem einen capillaren Schenkel Wasser. Als er dann das Quecksilber in dem weiteren Schenkel mit dem positiven Pol einer Säule und das Wasser mit dem negativen Pol verband, so fand er, dass das Quecksilber in dem engeren Schenkel stieg und bei der umgekehrten Verbindung entsprechend fiel. Diese Erscheinungen fanden regelmässig statt und Draper schloss daraus, dass die elektrischen und capillaren Kräfte identisch wären. Während die Erscheinungen so in der Weise gedeutet wurden, dass sie einen höchst wichtigen Zusammenhang von verschiedenen Gebieten der Physik zu ergeben schienen, zeigte später Paalzow[2]), dass diese Erscheinungen nur sekundäre, durch die elektrolytischen Wirkungen des Stromes hervorgebrachte seien. Paalzow erklärte die Erscheinungen dadurch, dass er eine abwechselnde Oxydation und Desoxydation

[1]) Phil. Mag. 3. Bd. XXVI. p. 185 und Pogg. Ann. Bd. 67. S. 284.
[2]) Pogg. Ann. Bd. 104. S. 420.

des Quecksilbers annahm. Wenn an dem Quecksilbermeniskus in der capillaren Röhre durch den elektrischen Strom Wasserstoff abgeschieden wird, so verbindet dieser sich mit dem Sauerstoff des an der Oberfläche immer etwas oxydirten Quecksilbers. Dadurch wird die Oberfläche ganz metallisch rein und in Folge dessen adhärirt das Wasser oder die Schwefelsäure weniger an dem Quecksilber. Das Quecksilber zieht sich also zusammen und der Meniskus in der Capillarröhre muss fallen. Das Umgekehrte tritt natürlich ein, wenn an der Grenzfläche Sauerstoff erzeugt wird. Dieser oxydirt das Quecksilber und vergrössert daher die Adhäsion, wodurch der Meniskus steigt. Dass diese Wirkungen nur sekundäre seien, bewies Paalzow dadurch, dass er sie ganz ohne elektrischen Strom hervorbringen konnte. Ein Stückchen unterschwefligsaures Natron auf einen Quecksilbertropfen in Wasser gebracht, bewirkt eine Zusammenziehung, ein wenig Chromsäure zum Wasser gebracht, eine Ausdehnung des Quecksilbers. Diese Erklärung schien genügend und so beschäftigte man sich lange Zeit nicht mehr mit diesen Erscheinungen, bis Herr Lippmann[1]) 1873 dieselben wieder der Untersuchung unterzog und sie zu einer Erklärung der sogenannten «Störungen» bei den Capillaritäts-Erscheinungen benutzte. Während nämlich die Theorie der Capillarität den Coefficienten A der Laplace'schen Formel $p = A\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ als eine Constante angiebt, die nur eine Funktion der Massen und der Entfernungen der einzelnen Theilchen und ihres Anziehungsgesetzes ist, zeigen die Experimente über die Bestimmung der Capillaritätsconstante an der Grenze zweier Flüssigkeiten eine auffallende Veränderlichkeit derselben. Die Capillaritätsconstante ist verschieden, je nach der grade vorhergehenden Bewegung der Flüssigkeiten, sie ändert sich auch manchmal plötzlich durch Erschütterungen und endlich nimmt sie langsam mit der Zeit ab. Nun hat Herr Quinke[1]) zu beweisen gesucht, dass diese Verschiedenheiten in dem Werth der Capillaritätsconstante von zufälligen

[1]) Pogg. Ann. Bd. 149. S. 546.
[2]) Pogg. Ann. Bd. 139. S. 1.

Verunreinigungen der benutzten Flüssigkeiten und Glasröhren herrühren, dass die Flüssigkeiten auch die Glasröhren auflösen und so immer fremde Substanzen sich an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten abscheiden, die dann natürlich den Werth der Capillaritätsconstante ändern müssen. Aus dieser Erklärung ergiebt sich aber, dass, wenn man die Flüssigkeiten und die Glasröhren möglichst rein erhalten würde, diese Störungen weit geringer sein müssten, wenn sie sich nicht etwa ganz beseitigen liessen. Trotzdem nun Herr Quinke die möglichste Sorgfalt auf die Reinigung der Röhren und Flüssigkeiten verwendete, hörten diese Störungen in dem Werth der Capillaritätsconstante doch nicht auf und Herr Quinke musste unsichtbare Verunreinigungen, wie Sonnenstäubchen, die in die Flüssigkeiten fallen, zur Erklärung annehmen. Gegen diese Erklärung erhob nun Herr Lippmann[1]) Widerspruch und er stützte sich dabei auf die Bewegungserscheinungen an Quecksilberelektroden. Er hatte gefunden, und dies wurde bald darauf von Herrn Quinke[2]) bestätigt, dass, wenn man zwischen zwei Quecksilbermassen verdünnte Schwefelsäure bringt und dann die Oberfläche der einen Quecksilbermasse durch irgend welche mechanische Mittel, z. B. durch Neigen des Gefässes verändert, dass dann ein elektrischer Strom von der frisch gebildeten Quecksilberoberfläche durch die Schwefelsäure zu der unveränderten Oberfläche geht. Mit dem Elektrometer fand er, dass das Quecksilber mit veränderter Oberfläche negativ elektrisch geworden ist, und dass diese Elektricität sich mit der Zeit zerstreut[3]). Herr Lippmann schloss daraus, dass die veränderte Oberfläche durch die Capillaritätskräfte polarisirt würde (a. a. O. S. 558), dass also die Capillaritätskräfte hier dieselbe Wirkung hervorbringen, welche sonst elektrische Kräfte

[1]) Pogg. Ann. Bd. 149. S. 559.

[2]) Pogg. Ann. Bd. 153. S. 161.

[3]) Herr Lippmann glaubte zugleich constatirt zu haben, dass die entwickelte Elektricitätsmenge der Vergrösserung der Oberfläche proportional ist. Dies fand Herr Quinke nicht bestätigt, vielmehr variirte der Quotient aus der Elektricitätsmenge und der Veränderung der Oberfläche in 7 Beobachtungen zwischen 5,1 und 18,2 und zwischen 1,0 und 17,1.

ausüben. Ausserdem glaubte Herr Lippmann auch das Umgekehrte bewiesen zu haben, dass nämlich elektrische Kräfte die Wirkungen der capillaren hervorbringen könnten und dies sollten eben die Beobachtungen an capillaren Quecksilberelektroden ergeben. Er behauptete, dass jedem bestimmten Werth der elektromotorischen Kraft an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Schwefelsäure ein ganz bestimmter unveränderlicher Werth der Capillaritätsconstante ohne Störungen entspreche und dass bei constanter elektrischer Differenz an der Grenzfläche der Quecksilbermeniskus sich nach jeder Verschiebung genau auf den früheren Ort wieder einstelle, «mit einer Schärfe, die trotz der angewandten 220fachen Vergrösserung nichts zu wünschen übrig lässt». Er schloss daraus, dass die Capillaritätsconstante an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Schwefelsäure eine stetige Funktion der elektrischen Differenz an dieser Grenzfläche ist. Aus diesen beiden Gesetzen, die die Beziehungen zwischen elektrischen und capillaren Erscheinungen angeben, sollen sich nun auch die unerklärten Störungen erklären lassen. Beobachtet man nämlich die Capillaritätserscheinungen ohne elektrische Schliessung, wie es gewöhnlich geschieht, so wird durch jede Verschiebung die elektrische Differenz an der Grenzfläche geändert und in Folge dessen ändert sich auch die Capillaritätsconstante. Auch die langsame Abnahme der Capillaritätsconstante mit der Zeit solle sich so erklären. Das Quecksilber polarisire sich beim Eindringen in die benetzte Capillarröhre und diese Polarisation und in Folge dessen auch die Capillaritätsconstante nehme mit der Zeit ab. Herr Quinke[1]) macht mit Recht darauf aufmerksam, dass diese Erklärung, wenn sie richtig ist, nur für den einzelnen Fall gelten könne. Denn die Störungen zeigen sich genau ebenso bei nicht leitenden Flüssigkeiten, bei denen eine solche Polarisation durch Wasserstoff nicht anzunehmen ist. Während Herr Lippmann in dieser ersten Arbeit noch die beobachteten Erscheinungen durch Vermittelung der Polarisation durch Wasserstoff erklären wollte, sieht er in einer

[1]) Pogg. Ann. Bd. 153. S. 190.

zweiten, ausführlichen Arbeit [1]) davon ganz ab. Er sucht zwei getrennte Gesetze zu beweisen. Das eine verbindet die Capillaritätsconstante mit der elektrischen Differenz, das zweite knüpft die Veränderung der elektrischen Differenz an die Veränderung der Grösse der Oberfläche. Er giebt zwar keine eingehende physikalische Theorie, aber er verwahrt sich direkt gegen die Annahme einer Polarisation zur Erklärung der Erscheinungen. Auf S. 547 sagt er: L'hypothèse qui attribue la variation de la différence électrique aux électrodes à l'action chimique du courant, (d'ou les noms de polarisation par l'hydrogène, par l'oxygène) n'a été ni invoquée ni discutée dans le présent travail; j'essayerai ailleurs de montrer, que l'action chimique et le phénomène électrique peuvent être produits séparément. Die Oberflächenspannung und die elektrische Differenz scheinen ihm in ähnlicher Beziehung zu stehen, wie die Elasticität eines Gases zu seiner Temperatur. Wie man bei der Ausdehnung eines Gases die Temperatur und die Elasticität nur durch Zufuhr von Wärme constant erhalten kann, so kann man bei der Zusammenziehung eines Tropfens die Capillaritätsconstante und die elektrische Differenz nur durch Zufuhr von Elektricität constant erhalten (a. a. O. S. 527). Herr Lippmann scheint also die Aenderung der Capillarconstante d. i. der Oberflächenspannung als eine direkte Wirkung des Stromes zu betrachten, wenigstens soll sie nicht eine Wirkung der elektrolytischen Zersetzung der Schwefelsäure sein. Im Gegensatz zu ihm und zu Paalzow glaubt Herr Quinke [2]) die Erscheinungen bei der Einwirkung des negativen Stromes auf Quecksilberoberflächen in Wasser durch die Annahme einer Wasserstoffschicht erklären zu müssen, die sich an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten absetzt und ausbreitet, und so die Capillaritätsconstante um so mehr ändert, je mehr Wasserstoff an dieser Grenze abgeschieden wird. In Betreff des an der Oberfläche durch den positiven Strom abgeschiedenen Sauerstoffs stimmt Herr Quinke und theilweise auch Herr Lippmann (S. 549 a. a. O.) mit Herrn Paalzow überein. Der

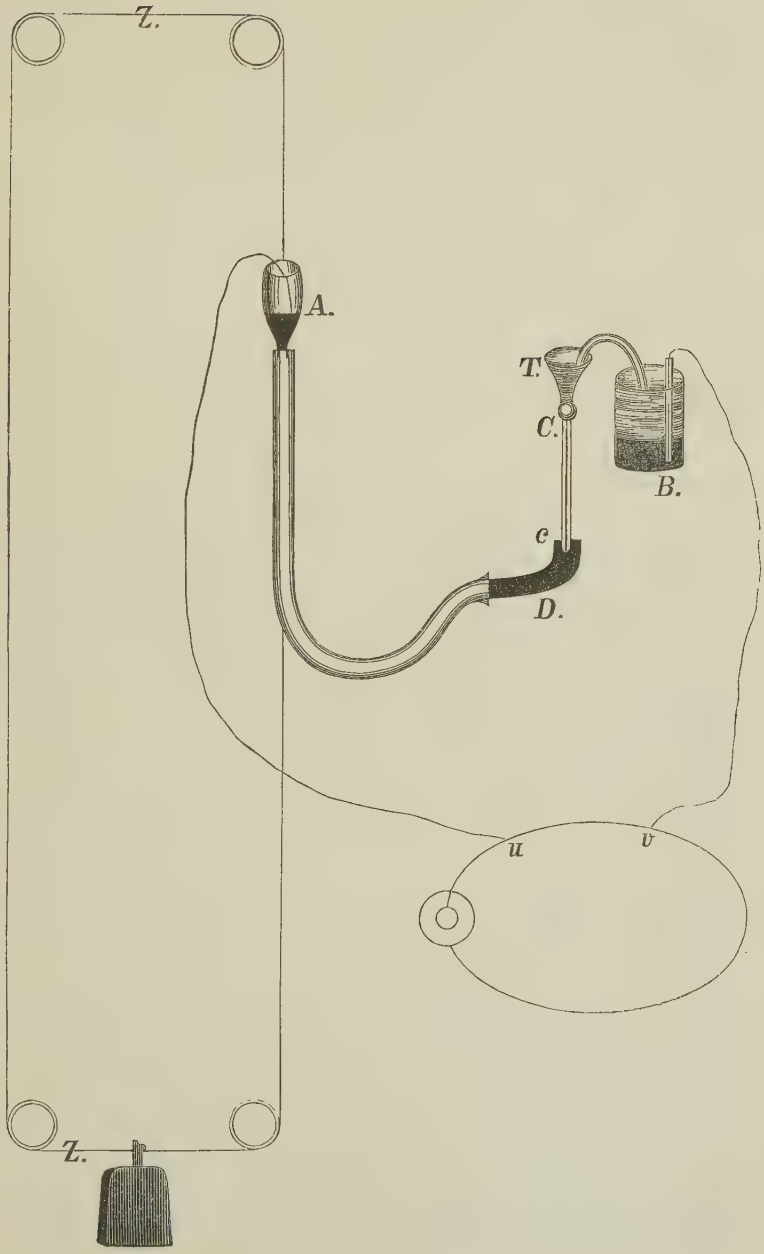
[1]) Ann. de chim. et de phys. Serie V. Bd. 5. S. 494.
[2]) Pogg. Ann. Bd. 139. S. 70 und Bd. 153. S. 192.

Sauerstoff oxydirt die Oberfläche des Quecksilbers und diese Oxydschicht vermindert die Spannung an der gemeinschaftlichen Oberfläche des Quecksilbers und des Wassers; ein Tropfen breitet sich aus, ein capillarer Faden steigt in die Höhe.

Ich habe nun auf den Rath des Herrn Geheimrath Helmholtz versucht, durch ausführliche Beobachtungen zu entscheiden, welche von diesen Erklärungen am meisten mit der Erfahrung übereinstimmt. Ich habe dabei hauptsächlich die Lippmann'sche Theorie zu prüfen gesucht, weil sie, wenn sie richtig ist, uns eine wesentlich neue Vorstellung von dem Wesen der capillaren und der elektrischen Kräfte zu geben geeignet ist. Die Beobachtungen führte ich im physikalischen Cabinet der Universität Breslau aus, und ich bin Herrn Prof. O. E. Meyer für den Rath und die gütige Unterstützung, die er mir dabei zu Theil werden liess, vielen Dank schuldig.

§ 2.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, unterschied sich nicht wesentlich von dem des Herrn Lippmann. Eine Capillarröhre (in der Figur CC) stand mittelst eines Kautschukverschlusses in einer gebogenen Glasröhre D, die durch einen Kautschukschlauch mit dem weiten Glasgefäss A verbunden wurde. Die Capillarröhre trug oben einen durch eine Kautschukröhre befestigten Trichter T. Das Glasgefäss A mit dem Kautschukschlauch war an der sehr praktischen Ziehvorrichtung ZZ befestigt, deren Angabe ich Herrn Prof. Meyer verdanke. Durch diese Anordnung war es sehr leicht, das Quecksilber in dem Capillarrohr beliebig zu heben und zu senken. In das Gefäss A wurde nun Quecksilber gegossen, dieses trat in die Capillarröhre, indem es bis zu einem Punkte M stieg, den man mittelst der Ziehvorrichtung beliebig wählen konnte. Ueber das Quecksilber in der Capillarröhre wurde verdünnte Schwefelsäure gegossen und zugleich durch eine Verschiebung mittelst der Ziehvorrichtung dafür gesorgt, dass die ganze Capillarröhre benetzt wurde. Ein weites Glasgefäss B war am Boden mit einer Schicht Quecksilber bedeckt und über derselben befand sich Schwefelsäure von derselben Dichtigkeit, die durch einen Heber mit der Schwefelsäure in dem Trichter


Z.
A.
T.
C.
B.
c
D.
u
v
Z.

in Verbindung stand. In das Quecksilber in A und B tauchten Dräthe. Diese wurden mit 2 Punkten u und v eines Siemens'schen Universalwiderstandskastens in Verbindung gebracht und bildeten so, wenn nicht die Stöpsel des Widerstandskastens bei ∞ herausgenommen waren, eine leitende Verbindung zwischen den beiden Quecksilbermassen in A und B. Zwischen u und v konnten beliebige Widerstände eingeschaltet werden. Ein Daniell'sches Element stand durch einen Commutator mit dem Widerstandskasten in Verbindung. Wenn der gesammte Widerstand des Elementes, der Verbindungsdräthe und der vom Siemens'schen Kasten eingeschalteten Dräthe $=$ w und der zwischen u und v eingeschaltete Widerstand $=$ w_1 ist, zugleich die elektromotorische Kraft eines Daniells $=$ D gesetzt wird, so ist die Potentialdifferenz zwischen u und v nach der Ohm'schen Construktion $= \frac{w_1}{w}$ D. Diese Potentialdifferenz erzeugt in den Quecksilberelektroden eine elektrische Differenz, die, wenn die elektromotorische Kraft eine gewisse Grenze nicht übersteigt, gleich oder beinahe gleich der sie erzeugenden Potentialdifferenz ist. Jedesmal, wenn der Strom geschlossen wurde, trat dann eine Verrückung des Quecksilbermeniskus ein und zwar, wenn der negative Pol mit A verbunden war, eine Senkung, wenn der positive mit ihm verbunden war, eine Hebung. Diese Verschiebungen mass ich durch ein Mikrometerfernrohr. Die Verschiebung des horizontalen Fadens wurde durch einen drehbaren Zeiger auf einer Scheibe angegeben, die in 100 gleiche Theile getheilt war. Die Schraubenwindungen waren sehr gleichmässig. Bei der Entfernung, in welcher bei meinen Versuchen das Fernrohr von der Capillarröhre stand, entsprachen 100 Zeigertheile durchschnittlich 1,10 Millimetern. Beim Beginn jeder Beobachtungsreihe wurde der bewegliche Faden auf den Quecksilbermeniskus eingestellt, was sehr scharf geschehen konnte, und diese Stellung mit 0 bezeichnet. Einem Fallen des Meniskus entsprach ein Steigen des Bildes, so dass das Fallen durch positive Zahlen bezeichnet wurde. Das Quecksilber in dem Gefäss B hatte eine Oberfläche, die ungefähr 10,000 mal grösser war, als die in der Capillarröhre. Dies geschah (nach Lippmann) des-

halb, um die elektrische Differenz in B gegenüber der an dem Meniskus vernachlässigen zu können [1]). So hatte ich aus den Angaben des Widerstandskastens die elektrische Differenz zwischen Schwefelsäure und Quecksilber an dem Meniskus, und aus den Angaben des Fernrohrs die zugehörige Verschiebung des Meniskus.

§ 3.

Es handelte sich nun zuerst darum, die Lippmann-sche Behauptung zu prüfen, dass die Capillarconstante eine Funktion der elektrischen Differenz x ist, welche an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Schwefelsäure auftritt. Dieses Gesetz schliesst Herr Lippmann daraus, dass 1) jedem Werthe von x ein Werth der Capillarconstante A entspricht und nur einer (a. a. O. S. 502), 2) dass dieser bestimmte Werth von A unveränderlich ist (S. 501 und 502), dass also nach jeder Verschiebung der Meniskus bei demselben x wieder auf dieselbe Stelle gelangt (S. 560). Besonders, wenn eine einfache leitende Verbindung hergestellt wird, kommt der Meniskus nach jeder Verschiebung «immédiatement et exactement» auf seine frühere Gleichgewichtslage (S. 500), selbst wenn man den Apparat mehrere Mal in der Sekunde ladet und entladet (S. 538). Herr Lippmann giebt nur eine Reihe von Versuchen an, die er mit einem Apparat erhält, den er in der Art seiner Wirkung dem oben beschriebenen ganz gleichstellt, und der nur durch die grössere Genauigkeit der Angaben vor dem andern einen Vorzug haben soll (S. 504). Ich werde später zeigen, dass bei diesem Apparat ein äusserer Umstand hinzutritt, der die Wirkungen nicht rein hervortreten lässt, und dass dieses wahrscheinlich der Grund der Abweichungen ist, die zwischen den Resultaten des Herrn Lippmann und den meinen bestehen.

Ich erzeugte nun beliebige elektrische Differenzen ohne bestimmte Reihenfolge an der Grenzfläche von Quecksilber und

[1]) Dies ist jedenfalls nur bei sehr geringen elektromotorischen Kräften erlaubt. Nach den Versuchen von Lenz (Pogg. Ann. Bd. 59) über den Einfluss der Grösse der Elektroden in Verbindung mit denen von Poggendorf (Ann. Bd. 70) über den Antheil der Elektroden, scheint es, dass in B mindestens $^1/_3$ der ganzen elektrischen Differenz erzeugt wird.

Schwefelsäure. Es musste dann 1) jedem bestimmten Werthe der elektrischen Differenz, wo er auch auftrat, eine ganz bestimmte Stellung des Meniskus entsprechen, und es musste 2) nach der Angabe des Herrn Lippmann (S. 508) bis zu einer elektrischen Differenz von 0,9 D zu der grösseren Potentialdifferenz auch die grössere Capillarconstante, d. h. die grössere Verschiebung des Meniskus gehören. Folgendes sind die Resultate dieser Beobachtungsreihe. Es bedeutet darin E die elektromotorische Kraft, 1 D = 1 gesetzt. Die erste Gleichgewichtslage des Meniskus ist mit 0 bezeichnet. Bei den Zahlen unter «Strom geöffnet» bestand natürlich noch immer die leitende Verbindung zwischen den Quecksilbermassen.

I.

E	Verschiebung des Meniskus (M) Strom geschlossen	Strom geöffnet	E	M geschlossen	geöffnet
0,500	134	85	0,200	270	157
0,777	224	138	0,090	234	157
0,333	188	103	0,048	216	119
0,600	249	109	0,024	133	128
0,666	201	122	0,130	302	161
0,777	252	190	0,166	252	164
0,750	324	144	0,429	296	164
0,800	356	147	0,555	287	167
0,818	371	149	0,833	357	172

Um diese Beobachtungsreihe mit den Lippmann'schen Behauptungen vergleichen zu können, müssen wir die Zahlen nach der Grösse der elektromotorischen Kraft ordnen. Dies ist in der folgenden Tabelle geschehen.

Ia.

E	M geschlossen	geöffnet	E	M geschlossen	geöffnet
0,024	133	128	0,555	287	167
0,048	216	119	0,600	249	109
0,090	234	157	0,666	201	122
0,130	302	161	0,750	324	144
0,166	252	164	0,777	224	138
0,200	270	157	0,777	252	190
0,333	188	103	0,800	356	147
0,429	296	164	0,818	371	149
0,500	134	85	0,833	357	172

Wie man sieht, ist in diesen Zahlen gar keine Ordnung zu merken. Wenn wirklich, wie Lippmann behauptet, die Capillarconstante eine stetige Funktion der elektrischen Differenz sein sollte, so müssten diese Zahlen fortwährend, wenn auch nicht gleichmässig, zunehmen. Statt dessen erkennt man wohl in einzelnen Partieen eine Zunahme, dann aber springen die Zahlen wieder zurück, so dass ein Gesetz so nicht erkennbar ist. Bei E = 0,166 z. B. ist die Capillaritätsconstante kleiner als bei E = 0,130. Bei E = 0,500 ist sie kleiner als bei E = 0,429 und 0,333, bei E = 0,777 ist sie kleiner als bei E = 0,750 u. s. w. Auch bei derselben elektrischen Differenz nämlich 0,777 ist sie verschieden; einmal beträgt die Abweichung der Lage des Meniskus von der ursprünglichen Gleichgewichtslage 224, das andere Mal 252. Dazu kommt noch Folgendes: Nach jeder Oeffnung des Stromes sind nach Lippmann (S. 502) die Bedingungen wieder ganz so, wie am Anfang, bevor noch ein elektrischer Strom hindurchgesandt war. Es müsste also bei jeder Oeffnung des Stromes der Meniskus wieder auf seine ursprüngliche Gleichgewichtslage 0 zurückkehren. Das ist aber thatsächlich nicht der Fall, vielmehr bleibt der Meniskus bei jeder Oeffnung des Stromes hinter seiner ersten Gleichgewichtslage zurück. Uebrigens hat Herr Lippmann das auch gefunden, wie aus einer gelegentlichen Bemerkung S. 542 hervorgeht, jedoch ohne dass er dies in seiner Theorie berücksichtigt hätte.

Es wäre aber nun noch eine Möglichkeit vorhanden. Es könnte sein, dass die Aenderung der Lage von der jeweiligen Gleichgewichtslage nach jeder Oeffnung des Stromes aus zu rechnen ist und dass dann eine Gesetzmässigkeit erscheint. Dann allerdings hätte das Lippmann'sche Gesetz, so wie es ausgesprochen ist, seine Bedeutung verloren. Denn es würde diese Gesetzmässigkeit nur einem Zusammenhang der jedesmaligen Verschiebung des Meniskus mit der grade einwirkenden elektrischen Differenz entsprechen, nicht aber einem Zusammenhang der Capillaritätsconstante mit derselben. Wir werden später sehen, dass dieses eine Modifikation der Lippmann'schen Theorie bedeuten würde. Um dies zu untersuchen, müssen wir die Zahlen nicht von dem festen Nullpunkt

an rechnen, den der Meniskus beim Beginn der Experimente hatte, sondern wir müssen sie auf einen variablen Nullpunkt beziehen, einen Nullpunkt, der gerade der augenblickliche Stand des Meniskus nach jeder Stromöffnung ist. Wir müssen also von den Zahlen unserer Tabelle I., die in der Columne unter «geschlossen» stehen, diejenigen subtrahiren, die in der nächst vorhergehenden Reihe unter «geöffnet» stehen. Thun wir dies und ordnen wir sie wieder nach der Grösse der elektromotorischen Kraft, so erhalten wir

Ib.

E	M	E	M
0,024	14	0,555	123
0,048	59	0,600	146
0,090	77	0,666	92
0,130	174	0,750	134
0,166	91	0,777	130
0,200	121	0,800	212
0,333	50	0,818	221
0,429	132	0,833	190
0,500	134		

Auch hier ist eine Regelmässigkeit nicht erkennbar, obwohl sich doch im Ganzen schon ein Ansteigen der Zahlen, allerdings nicht stetig und mit Rückfällen, constatiren lässt. Dagegen erkennt man sofort, dass wir durch folgende Anordnung bis auf einzelne Abweichungen regelmässige Resultate erhalten. Wenn wir von einer bestimmten elektrischen Differenz ausgehen und aus der Tabelle I der Reihe nach immer grössere elektrische Differenzen nehmen und die zugehörigen Ablenkungen des Meniskus betrachten, so entspricht fast immer der grösseren elektrischen Differenz auch die grössere Senkung des Meniskus. Dies ergiebt sich, wenn wir unsere Tabelle I demgemäss in folgende Tabellen zerlegen.

Ic.

1) E	M	2) E	M
0,500	134	0,333	188
0,777	224	0,600	249
0,777	252	0,666	201
0,800	356	0,777	252
0,818	371	0,800	356
0,833	357	0,818	371
		0,833	357

3) E	M	4) E	M
0,750	324	0,200	270
0,800	356	0,429	296
0,818	371	0,555	287
0,833	357	0,833	357

5) E	M
0,024	133
0,130	302
0,166	252
0,429	296
0,555	287
0,833	357

Ausser bei drei Zahlen erkennt man hier ein regelmässiges Ansteigen. Wir werden später sehen, welche Bedeutung diese Anordnung hat.

Ganz in derselben Weise, wie diese erste Beobachtungsreihe, d. h. ohne Ordnung der elektrischen Differenzen habe ich dann noch zwei Beobachtungsreihen unter anderen absoluten Umständen angestellt, von denen ich zur Prüfung der bisher gefundenen Thatsachen negativen und positiven Charakters noch die erste hersetze.

II.

	M			M	
E	geschlossen	geöffnet	E	geschlossen	geöffnet
0,200	153	60	0,019	611	331
0,090	80	51	0,048	592	330
0,777	161	86	0,666	583	376
0,833	184	117	0,500	658	383
0,666	274	171	0,333	615	359
0,875	375	258	0,166	508	374
0,875	471	267	0,091	441	333
0,888	500	339	0,047	368	332
0,900	513	305	0,017	372	328
			0,009	371	363

Mit dieser Beobachtungsreihe nehme ich nun dieselben Ordnungen vor, wie bei der ersten. Ich ordne sie also zunächst so, wie sie das Lippmann'sche Gesetz erfordern würde. Dies giebt folgende Tabelle:

IIa.

E	M geschlossen	M geöffnet	E	M geschlossen	M geöffnet
0,009	371	363	0,333	615	359
0,017	372	328	0,500	658	383
0,019	611	331	0,666	274	171
0,047	368	332	0,666	583	376
0,048	592	330	0,777	161	86
0,090	80	51	0,833	184	117
0,091	441	333	0,875	375	258
0,166	508	374	0,875	471	267
0,200	153	60	0,888	500	339
			0,900	513	305

Es wäre schwer, hier irgend eine Gesetzmässigkeit, geschweige denn das Lippmann'sche Gesetz herauszufinden. Die Zahlen variiren sogar noch viel stärker als in der entsprechenden Tabelle Ia. Bei derselben elektrischen Differenz ergeben sich ganz verschiedene Werthe der Senkung des Meniskus. Es ist bei E = 0,666 M einmal = 274, das andere Mal = 583, bei E = 0,875 ist M = 375 und 471. Auch bei sehr wenig von einander verschiedenen elektrischen Differenzen ist der Unterschied in der Senkung des Meniskus sehr bedeutend, während er andererseits bei sehr verschiedenen elektrischen Differenzen ziemlich gering ist. So ist für E = 0,017 M = 372, für E = 0,019 M = 611. Ebenso ist für E = 0,047 M = 368 und für E = 0,048 M = 592. Ferner für E = 0,090 M = 80 und für E = 0,091 M = 441, wärend andererseits für E = 0,166 M = 508 und für E = 0,666 M nur = 583 ist. Ausserdem sieht man sofort viele Beispiele, dass der geringeren elektrischen Differenz oft die grössere Ablenkung des Meniskus entspricht.

Bilden wir nun diejenige Tabelle, welche der Tabelle Ib entspricht, die zur Prüfung des modificirten Lippmann'schen Gesetzes dient. Wir erhalten so folgende Zahlen:

IIb.

E	M	E	M
0,009	43	0,333	232
0,017	40	0,500	224
0,019	306	0,666	157
0,047	35	0,666	253
0,048	261	0,777	110
0,090	20	0,833	98
0,091	67	0,875	204
0,166	149	0,875	213
0,200	153	0,888	233
		0,900	174

In dieser Tabelle lässt sich nicht einmal, wie in der entsprechenden Ib ein allgemeines Ansteigen constatiren. Die Zahlen variiren scheinbar ganz willkürlich.

Dagegen giebt aber die Zerlegung in einzelne Reihen, wie wir sie in Ic vorgenommen haben, wieder gesetzmässige Resultate. Wir bilden auch hier die einzelnen Tabellen:

IIc.

1) E	M	2) E	M
0,200	153	0,090	80
0,777	161	0,777	161
0,833	184	0,833	184
0,875	375	0,875	375
0,875	471	0,875	471
0,888	500	0,888	500
0,900	513	0,900	513

3) E	M	4) E	M
0,666	274	0,019	611
0,875	375	0,048	592
0,875	471	0,666	583
0,888	500		
0,900	513		

Bis auf die vierte Tabelle, die eine geringe Abnahme zeigt, ergiebt sich hier ein Wachsthum der Verschiebung des Meniskus, also ein Wachsthum der Capillarconstante mit zunehmender elektrischer Differenz. Eine Verringerung der elektrischen Differenz bewirkt aber sofort eine Störung in der Gesetzmässigkeit, weil, wie sich später noch deutlicher zeigen wird, einer Abnahme der elektrischen Differenz doch eine Zunahme der Verschiebung des Meniskus entsprechen kann. Uebrigens zeigen die letzten Angaben der Reihe II auch eine recht regelmässige Abnahme der Capillarconstante bei abnehmender elektrischer Differenz.

Wir haben aus den beiden Beobachtungsreihen, die nach gleichem Princip angestellt wurden, folgende Thatsachen erschliessen können:

1) Ein und derselben elektrischen Differenz entspricht nicht immer ein und dieselbe Stellung des Meniskus, also auch nicht ein und dieselbe Capillaritätsconstante.
2) Einer grösseren elektrischen Differenz (wir sprechen

nur vom Bereich bis zu 1 D) entspricht nicht immer die grössere Depression des Quecksilbermeniskus.

3) Bei jedem Oeffnen des Stromes steigt der Meniskus nicht wieder auf die ursprüngliche Stelle zurück, sondern bleibt tiefer stehen und zwar im Allgemeinen um so tiefer, je öfter der Strom bis dahin geschlossen und geöffnet wurde.

4) Wenn man von einer Gleichgewichtslage ausgeht und immer grössere elektrische Differenzen an dem Quecksilbermeniskus erzeugt, so nimmt die Depression, also die Capillarconstante immer zu; bei einer Verringerung der elektrischen Differenz jedoch nimmt sie nicht immer ab, sondern sehr häufig sogar noch zu.

§ 4.

Die Ergebnisse, welche im vorigen Paragraphen aus den mitgetheilten Beobachtungen abgeleitet wurden, wurden nun durch andere, zu ihrer Prüfung angestellte Versuche bestätigt.

Um das erste Gesetz zu prüfen, liess ich auf den Meniskus eine Potentialdifferenz von 0,333 wirken und schloss und öffnete den Strom abwechselnd. Es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

III.	M			M	
E	geschlossen	geöffnet	E	geschlossen	geöffnet
0,333	98,2	21	0,333	115,7	32
0,333	105,0	26,3	0,333	123,6	35,3
0,333	108,9	26,1	0,333	129,4	36,6
0,333	110,9	26,3	0,333	133,2	41,2
0,333	114,6	29,1	0,333	135,9	42,5

Ebenso erhielt ich bei einer Potentialdifferenz von 0,714 D die Werthe:

	M	
E	geschlossen	geöffnet
0,714	211	126
0,714	351	73
0,714	363	140
0,714	382	149

Bei öfterem Schliessen und Oeffnen des Stromes bei derselben Potentialdifferenz, behielt also der Meniskus nicht die-

selbe Lage, sondern rückte stetig weiter. Zugleich kam auch beim Oeffnen des Stromes der Meniskus nicht wieder auf dieselbe Stelle, sondern blieb immer weiter unter seiner Gleichgewichtslage. Ebenso gross und oft noch bedeutender wurden die Differenzen in der Stellung des Meniskus gefunden bei Schliessungen mit derselben Potentialdifferenz, wenn zwischen diesen Schliessungen oftmals andere elektrische Differenzen erzeugt wurden. Folgende Tabelle giebt Beobachtungen an, bei denen die Potentialdifferenz nur wenig variirt war, und öfter dieselbe elektrische Differenz hervorgebracht wurde:

IV.

E	M geschlossen	M geöffnet	E	M geschlossen	M geöffnet
0,429	286	958	0,520	374	172
0,500	301	79	0,600	379	179
0,520	399	94	0,500	364	167
0,555	408	98	0,429	342	161
0,520	349	112	nach 10maligen Schliessen und Oeffnen bei 0,429		
0,520	352	148	0,429	371	173
0,555	376	149	nach 12maligen Schliessen und Oeffnen bei 0,429		
0,429	327	149	0,429	384	175
0,520	353	156	0,500	392	183
0,500	363	152	0,520	406	176

Es entsprechen also hier der elektromotorischen Kraft von 0,429 D hinter einander die Werthe 286, 327, 342, 371, 384 und zwar nachdem dazwischen resp. 7, 5, 10, 12mal andere elektrische Differenzen erzeugt waren. Ebenso erhalten wir für E = 0,500 nach einander die Werthe 301, 363, 364, 392. Der Potentialdifferenz E = 0,520 entsprechen die Verschiebungen resp. 399, 349, 352, 353, 374, 406. Ebensolche Unterschiede zeigen die Werthe von M für E = 0,555. Noch weit grösser wird der Unterschied in den Werthen der Verschiebung des Meniskus bei derselben Potentialdifferenz, wenn dazwischen eine grosse Zahl bedeutender elektrischer Differenzen erzeugt wurden.

Dies zeigt z. B. folgende Beobachtungsreihe:

V.

E	M geschlossen	M geöffnet	E	M geschlossen	M geöffnet
0,250	279	28	0,466	496	222
0,280	284	81	0,500	506	234
0,300	296	103	0,666	534	234
0,333	379	113	0,750	545	240
0,350	413	136	1,000	573	260
0,377	444	130	0,750	580	298
0,380	450	137	0,500	573	299
0,400	471	161	0,450	570	316
0,425	481	185	0,425	566	325
0,450	486	200	0,300	542	325
			0,250	509	323

Wenn wir hier wieder die Werthe von M, die zu gleichen Werthen von E gehören, vergleichen, so erhalten wir folgende Unterschiede:

E = 0,250	E = 0,300	E = 0,425
M = 279	M = 296	M = 481
M = 509	M = 542	M = 566
E = 0,450	**E = 0,500**	**E = 0,750**
M = 450	M = 506	M = 545
M = 570	M = 573	M = 580

Im Allgemeinen werden die Unterschiede um so geringer, je näher an einander die Beobachtungen bei derselben Potentialdifferenz liegen. Bei anderen Beobachtungsreihen, deren Detail anzugeben zu ausführlich wäre, fanden sich dieselben Abweichungen. Wegen der Wichtigkeit dieses Punktes will ich noch einige dieser Abweichungen hierhersetzen. Die Zahl in Klammern zeigt an, wie oft zwischen den beiden Beobachtungen andere Potentialdifferenzen erzeugt wurden:

(23. Juni)	E = 0,300			E = 0,333			E = 0,500	
	M = 279			M = 296			M = 481	
	M = 509	(28)		M = 542	(24)		M = 556	(15)
(2. Juli)	E = 0,125			E = 0,450			E = 0,500	
	M = 101			M = 344			M = 358	
	M = 205	(14)		M = 365	(8)		M = 387	(6)

(4. Juli)

E = 0,500		E = 0,555		E = 0,600		E = 0,833	
M = 338	(12)	M = 377	(10)	M = 400	(8)	M = 414	(6)
M = 453		M = 476		M = 470		M = 442	

Durch diese Beobachtungen ist die erste Behauptung, die wir aus den zuerst angeführten Beobachtungsreihen erschlossen haben, bewiesen. Ein und derselben elektromotorischen Kraft entspricht nicht immer ein und dieselbe Stellung des Meniskus. Wir haben vielmehr gesehen, dass sich der Meniskus bei derselben Potentialdifferenz sogar um ca. 3 mm. verschieben kann. Bei allen angeführten Beobachtungen zeigte sich, und dies wird durch sämmtliche von mir angestellte Beobachtungen bestätigt, dass der Quecksilbermeniskus im Allgemeinen um so tiefer herabrückt, je öfter der Strom vorher geschlossen und geöffnet wurde und je stärker die dazwischen erzeugten elektrischen Differenzen waren. Herr Lippmann behauptet, dass zu derselben elektrischen Differenz auch dieselbe Capillaritätsconstante gehöre. Diese Behauptung hat sich durch die von mir angestellten Versuche nicht bestätigt. Allerdings ist der Schluss, den Herr Lippmann daraus zieht, damit noch nicht widerlegt. Denn Herr Lippmann schliesst nur, dass die Capillarconstante eine stetige Funktion der elektrischen Differenz zwischen Schwefelsäure und Quecksilber sei. Auch nach den angeführten Beobachtungen wäre das noch möglich. Nur müsste man sagen, dass die Capillarconstante nicht nur von der wirklichen Potentialdifferenz abhängt, sondern zugleich auch von dem Wege, auf dem man bis zu dieser Potentialdifferenz gelangt ist, d. h. die Capillarconstante müsste eine mehrdeutige Funktion der elektrischen Differenz sein. Wir werden später zu untersuchen haben, was diese nähere Bestimmung in unserem Falle bedeutet.

§ 5.

Es ergab sich im § 3 als zweite Behauptung, dass einer grösseren elektromotorischen Kraft nicht immer die grössere Depression des Quecksilbers, also nicht immer die grössere Capillarconstante entspricht. Herr Lippmann schloss aus seinen Beobachtungen, dass die Capillarconstante zugleich mit

der elektrischen Differenz im Bereiche bis zu 0,909 D wachse und erst von dort an wieder abnehme. Sprechen wir nur von dem Bereiche bis zu 0,9 D, so entspricht nach ihm also der grösseren Potentialdifferenz auch immer die grössere Capillarconstante. Ich konnte dies bei meinen Beobachtungen nicht finden, vielmehr zeigte sich auch hier, dass die Grösse der Capillarconstante wesentlich abhängt von der Anzahl der elektrischen Schliessungen und Oeffnungen und von der Stärke der dazwischen wirkenden Potentialdifferenzen. Wir erkennen dies schon aus der Tabelle IV. Dort ergab sich bei der elektrischen Differenz 0,500 zuerst der Ausschlag des Meniskus 301, während nachher bei E = 0,429 sich M der Reihe nach ergab = 327, 342, 371, 384. Ebenso entsprach zuerst der E = 0,520 die Aenderung 349, während nachher bei E = 0,500 die Ausschläge 363, 364, 392 stattfanden. Aus dieser Tabelle und der Tabelle V lassen sich viele solche Beispiele ziehen. Am deutlichsten aber wird die hier in Rede stehende Behauptung durch diejenigen Beobachtungen erwiesen, in denen ich erst der Reihe nach immer grössere elektromotorische Kräfte bis zu 1 D erzeugte und dann weiter immer mehr abnehmende elektrische Differenzen wirken liess. Es zeigte sich hierbei fast regelmässig, dass bei der stetigen Zunahme der Potentialdifferenz auch die Capillardepression stetig zunahm, dass aber bei der darauf folgenden Abnahme der Potentialdifferenz die Capillardepression immer noch weiter zunahm, bis schliesslich bei sehr geringen elektrischen Differenzen wieder eine kleine Abnahme eintrat. Dieses Resultat ergab sich fast regelmässig bei allen in dieser Weise angestellten Versuchen. Ich will von diesen Beobachtungsreihen hier nur eine ausführliche angeben, welche sich zugleich durch die Grösse der erhaltenen Ablenkungen auszeichnet.

VI.

E	M geschlossen	M geöffnet	E	M geschlossen	M geöffnet
0,0010	34	9	0,0205	315	139
0,0044	139	34	0,0242	316	145
0,0088	168	56	0,0283	345	150
0,0125	219	76	0,0325	348	172
0,0167	300	134	0,0417	349	188

E	M geschlossen	M geöffnet	E	M geschlossen	M geöffnet
0,0456	353	237	1,0000	772	581
0,0876	359	250	0,9430	838	641
0,0914	390	258	0,8871	864	631
0,1324	494	276	0,8500	887	665
0,1731	512	300	0,8340	900	662
0,2138	521	300	0,7800	910	665
0,2541	522	304	0,7555	910	641
0,2939	522	304	0,7414	931	661
0,3410	527	356	0,7353	973	670
0,3809	532	370	0,7240	981	685
0,4197	538	376	0,7193	991	690
0,4635	585	382	0,6501	1000	710
0,5029	608	400	0,6130	1005	740
0,5387	608	405	0,5791	1005	742
0,5791	629	408	0,5387	1006	744
0,6130	648	410	0,5029	1011	746
*) 0,6501	656	410	0,2939	1011	749
0,6933	674	418	0,0456	1011	751
0,7193	675	420	0,0417	1006	755
0,7240	674	442	0,0325	1005	780
0,7353	678	455	0,0283	985	790
0,7414	678	488	0,0242	977	790
0,7555	687	527	0,0205	975	800
0,7800	717	535	0,0167	975	800
0,8340	736	540	0,0125	972	815
0,8500	752	548	0,0088	957	840
0,8871	758	550	0,0041	947	900
0,9430	767	560	0,0010	922	911
1,0000	767	573			

Ich bemerke, dass nach der durch *) bezeichneten Potentialdifferenz eine Senkung des Fernrohrs vorgenommen wurde, weil das Gesichtsfeld nicht mehr ausreichte. Es ist möglich, dass sich dabei eine Verschiebung ergeben hat, die aber jedenfalls nicht erheblich ist und die auch auf das Resultat, um das es sich hier handelt, keinen Einfluss hat. Diese ausgedehnte Beobachtungsreihe beweist auf das Deutlichste die oben

ausgesprochene Behauptung. Wir sehen hier, dass der grösseren elektromotorischen Kraft durchaus nicht immer die grössere Capillarconstante entspricht, sondern dass bei geringerer elektromotorischer Kraft die Capillaritätsconstante bedeutend grösser sein kann, als bei grösserer. Zugleich haben wir auch hier wieder sehr bezeichnende Beispiele dafür, wie ausserordentlich verschieden die Lage des Meniskus bei derselben Potentialdifferenz sein kann, je nach der Anzahl und Stärke der vorhergegangenen elektrischen Schliessungen.

§ 6.

Die beiden in § 4 und 5 bewiesenen Thatsachen stehen mit der Lippmann'schen Theorie in Widerspruch und würden sich, wie oben bemerkt, mit ihr nur vereinigen lassen, wenn man eine mehrdeutige Funktion annehmen wollte. Herr Lippmann giebt nun zwar keine physikalische Erklärung der von ihm behaupteten Gesetze, aber schliesslich muss eine solche bei seiner Betrachtungsweise (s. o. S. 9) vermöge der Bedeutung der Capillaritätsconstante doch darauf hinauskommen, dass durch die elektrischen Kräfte irgend eine Verschiebung, eine Drehung oder eine Geschwindigkeitsänderung der Theilchen des Quecksilbers erzeugt wird. Wollten wir also eine mehrdeutige Funktion annehmen, so würde das bedeuten, dass nach dem Aufhören der elektromotorischen Kraft die Wirkung dieser Kraft nicht ganz aufgehoben ist, sondern dass von ihr noch ein Rest bestehen bleibt. Wir hätten also eine Art Nachwirkung. Allerdings wäre es schwierig, bei dem einatomigen Quecksilber Drehungen der Moleküle anzunehmen, da man dann auch für die Atome eine von der Kugelgestalt abweichende Gestalt supponiren müsste. Unter dieser Annahme lassen sich dann die beobachteten Erscheinungen erklären. Die Kraft P_1 erzeuge die Aenderung α_1 und nach ihrem Aufhören bleibe die Aenderung β_1 zurück. Wirkt dann eine zweite Kraft P_2, so wird die zu beobachtende Aenderung $A_2 = \alpha_1 - \beta_1 + \alpha_2$ sein. So sollen nach einander die Kräfte $P_1, P_2 \ldots P_n$ wirken, wobei aber immer $P_{i-1} < P_i < P_{i+1}$ sein soll. Dann wird die Gesammtänderung bei der Kraft P_n sein

$$A_n = \sum_1^n \alpha_i - \sum_1^{n-1} \beta_i$$

und wenn sie zu wirken aufhört

$$B_n = \sum_1^n \alpha_i - \sum_1^n \beta_i.$$

Nun wirke die Kraft P_{n+1}, welche $< P_m$ sein soll, so wird diese für sich eine Aenderung geben $\alpha_{n+1} < \alpha_m$, trotzdem kann noch immer $A_{n+1} > A_m$ sein. Dazu ist nur nöthig, dass

$$\sum_1^{n+1} \alpha_i - \sum_1^n \beta_i > \sum_1^m \alpha_i - \sum_1^{m-1} \beta_i \text{ ist, d. h. dass}$$

$$\sum_{m+1}^{n+1} \alpha_i - \sum_m^n \beta_i > 0$$

$$\text{oder } \sum_m^n (\alpha_i - \beta_i) > \alpha_m - \alpha_{n+1} \text{ ist.}$$

Dies ist nun natürlich immer möglich, da $\alpha_i - \beta_i$ immer positiv ist, und so wäre erklärt, woher es kommt, dass zu derselben elektrischen Differenz nicht immer dieselbe Capillarconstante gehört und dass der kleineren elektrischen Differenz oft die grössere Capillarconstante entspricht. Wir werden diese selbe Betrachtung bei der späteren Erklärung der beobachteten Erscheinungen anzuwenden haben. Die Lippmann'sche Theorie ist aber dadurch auch in der modificirten Fassung noch nicht bestätigt. Denn wir mussten bei dieser Erklärung doch jedenfalls die Aenderungen α direkt und nur von den Kräften P abhängig annehmen. Dann muss aber dem grösseren P, wenn auch nicht das grössere A, so doch jedenfalls das grössere α entsprechen. Wenn wir also die Veränderungen betrachten, die die Lage des Meniskus bei jeder neuen elektrischen Differenz erhält, indem wir von der jedesmaligen Gleichgewichtslage ausgehen, also einen variablen Nullpunkt annehmen, so müssten diese mit der Grösse der Potentialdifferenz wenigstens innerhalb gewisser Grenzen zunehmen. Die Tabellen Ib. und IIb. haben deutlich gezeigt, dass dies nicht regelmässig der Fall ist, wenn auch ein allgemeines Ansteigen der Zahlen ersichtlich war. Dasselbe lässt sich

leicht auch aus den Tabellen IV. bis VI. ersehen, wenn man in dieser Weise die Zahlen auf variable Nullpunkte reducirt.

Wir haben also gesehen, dass das Lippmann'sche Gesetz: «die Capillaritätsconstante an der Grenzfläche von Quecksilber und Schwefelsäure ist eine stetige Funktion der elektrischen Differenz an dieser Grenzfläche», dass dieses Gesetz weder in dem Lippmann'schen Sinne, noch in modificirter Fassung mit den Beobachtungen in Einklang steht. Nun glaubt aber Herr Lippmann [1]), dass dieses Gesetz auch mit Nothwendigkeit nach dem Princip der Erhaltung der Energie aus dem sogenannten Trichterexperiment folgt, welches auch von Herrn Quinke bestätigt worden ist. Wenn man den Boden eines Gefässes mit Quecksilber bedeckt und darüber Schwefelsäure giesst, in die Schwefelsäure aber einen Trichter mit capillarer Oeffnung taucht, der mit Quecksilber gefüllt ist und dasselbe in das untere Gefäss tropfen lässt, so erkennt man, wenn man beide Quecksilbermassen mit einem Galvanometer verbindet, einen elektrischen Strom, welcher von oben nach unten durch die Flüssigkeit geht und so lange dauert als die Tropfen fallen. Aus diesem Experiment soll nun mit Nothwendigkeit folgen, dass die Capillaritätsconstante an der Grenzfläche von Quecksilber und Schwefelsäure eine Funktion der elektrischen Differenz ist. Der elektrische Strom entsteht hier nach Herrn Lippmann offenbar nur durch aufgewendete mechanische Arbeit. Die aufgewendete Arbeit ist nun aus 2 Theilen zusammengesetzt. Der eine Theil dient dazu, die Reibung zu überwinden, der zweite, um den Capillardruck zu überwinden. Dieser letzte besteht aus 2 Termen. Es sei S die Oberfläche aller in einer Minute gebildeten Tropfen, A der mittlere Werth der Capillarconstante an ihrer Oberfläche, dann ist nach Gauss die aufgewendete Arbeit A S. Wenn die Tropfen unten ankommen und der mittlere Werth der Capillarconstante dort A_1 ist, so wird dort durch den Capillardruck die Arbeit $A_1 S_1$ erzeugt. Da nun, wie Herr Lippmann meint, $S = S_1$ ist, so ist die aufgewendete Arbeit $(A - A_1) S$. Ein elektrischer Strom kann nur dann entstehen, wenn die elektrische Differenz an der

[1]) Ann. de chim. et de phys. 1875. S. 512—514.

Trichteröffnung x grösser oder kleiner als die am Boden des Gefässes x_1 ist. Es entsteht also ein Strom, wenn $x - x_1 \gtrless o$ ist und zugleich muss die aufgewendete Arbeit $(A - A_1) S \gtrless o$ sein. Es muss also $A \gtrless A_1$ sein, wenn $x \gtrless x_1$ ist. Das aber ist das erste Lippmann'sche Gesetz. Dieser Beweis basirt jedoch auf 2 Annahmen, die nicht ohne weiteres zuzugeben sind. 1) nimmt Herr Lippmann an, dass $S = S_1$ ist, weil dieselben Tropfen unten verschwinden, die oben entstehen. Das würde aber nur beweisen, dass die Massen gleich sind, die Gestalt der Tropfen muss sich sogar durch den Druck der Schwefelsäure beim Fallen und durch die allmälige Concentration der Schwefelsäure an der Oberfläche ändern; die aufgewendete Arbeit wäre dann also $A (S - S_1)$. Ausserdem nimmt Herr Lippmann 2) an, dass die beiden Grenzflächen beim ungleichzeitigen Eintauchen von Quecksilberelektroden einander gleich sind. Es könnte aber ebenso, wie es die Herren St. Claire Deville und Troost [1]) beim Platin nachgewiesen haben, die eine mit einer Luftschicht überzogen sein, oder es könnte auch, wie Herr Quinke [2]) meint, die untere Quecksilbermasse an concentrirtere Schwefelsäure grenzen als die in den Tropfen frisch gebildete. Also auch dieser theoretische Beweis kann die Lippmann'sche Theorie nicht stützen.

§ 7.

Es handelt sich nun darum, wie die beobachteten Erscheinungen zu erklären sind. Dazu müssen wir die beiden Sätze 3) und 4), welche wir aus den Tabellen I. und II. vorläufig ermittelt hatten, genauer prüfen.

Bei jedem Oeffnen des Stromes steigt der Meniskus nicht wieder auf die Höhe zurück, auf der er ursprünglich stand, sondern bleibt tiefer stehen und zwar im Allgemeinen um so tiefer, je öfter der Strom bis dahin geschlossen und geöffnet wurde. Dieses Gesetz hat sich überall bestätigt gefunden. Es kam in allen meinen Beobachtungen (ausser in besonderen Fällen, von denen ich sofort sprechen werde) kein Fall vor,

[1]) Fortschritte der Physik, Bd. 19. S. 84.
[2]) Pogg. Ann. Bd. 153. S. 163.

wo der Meniskus bei der Oeffnung des Stromes genau wieder auf die ursprüngliche Stelle zurückgekehrt wäre. Es zeigte sich hierbei, dass die Dauer der Schliessung von grossem Einfluss war. Wurde der Strom nur einen Moment geschlossen (und dies sind die eben erwähnten Ausnahmefälle) und sofort wieder geöffnet, so kam der Meniskus häufig wieder auf die ursprüngliche Stelle zurück. Oft jedoch blieb er auch bei momentaner Stromschliessung nach der Oeffnung etwas hinter seiner Gleichgewichtslage zurück. Diese Wirkung wurde verstärkt, als ich bei einer bestimmten Potentialdifferenz den Strom 30 mal hintereinander schnell schloss und öffnete, so schnell als die Umdrehung des Commutatorrades mit der Hand bewerkstelligt werden konnte. Der Meniskus ging regelmässig mit hin und her und am Schluss zeigte sich bei einer Potentialdifferenz von 0,500 D eine bleibende Ablenkung von 34 Skalentheilen. Für gewöhnlich wurde der Strom so lange geschlossen gehalten, als die Messung der Verschiebung des Meniskus erforderte, was gewöhnlich $^1/_2$ bis $^3/_4$ Minuten betrug. Wenn ich jedoch den Strom länger geschlossen hielt, 3 bis 5 Minuten, so ging der Meniskus beim Oeffnen des Stromes häufig gar nicht zurück, sondern blieb längere Zeit in der abgelenkten Lage stehen. Eine kleine Erschütterung genügte dann jedoch, um ihn zum Rückgang zu bringen. Es scheint das nicht die Wirkung einer zufälligen Verunreinigung zu sein, denn vorher und nachher folgte der Meniskus immer regelmässig dem Schliessen und Oeffnen des Stromes. Oft war auch eine solche Erschütterung nicht nöthig, sondern nachdem der Meniskus einige Zeit so weit abgelenkt stehen geblieben war, stieg er plötzlich von selbst wieder zurück. Abgesehen von diesen beiden Fällen der momentanen und der lange dauernden Schliessung rückte der Meniskus bei jedem Oeffnen des Stromes sofort zurück, aber nicht so weit als er vorher gefallen war. Je öfter nun Potentialdifferenzen erzeugt wurden, um so weiter wurde der Meniskus aus seiner ersten Gleichgewichtslage abgelenkt, abgesehen von der Grösse der einzelnen Potentialdifferenzen. Dies ist z. B. sehr deutlich aus der Tabelle VI. zu ersehen, wo die bleibende Abweichung des Meniskus nach 64 Schliessungen endlich 911 Skalentheile, also

fast 1 Centimeter betrug. Wenn aber auch im Allgemeinen so ein stetiges Herabrücken des Meniskus nach den elektrischen Schliessungen constatirt wurde, so kamen doch im Einzelnen manchmal deutliche Ausnahmen vor, die sich jedoch immer nur innerhalb kleiner Grenzen hielten. Auch wurde öfter bemerkt, dass wenn nach vielen elektrischen Schliessungen der Strom geöffnet wurde und längere Zeit geöffnet stehen blieb, dass dann der Meniskus plötzlich noch weiter stieg, als er sofort nach dem Oeffnen gestiegen war. Diese Erscheinung ist zu unterscheiden von denjenigen, welche bei gewöhnlichen Capillaritätsbeobachtungen bemerkt wurden. Bei diesen früheren Beobachtungen kamen Veränderungen dreierlei Art vor (s. o. S. 2). Unsere Erscheinung hat grosse Aehnlichkeit mit dem zweiten dieser Fälle, nur dass dort eine Erschütterung nothwendig ist, um die Veränderung hervorzubringen, während bei diesen Beobachtungen der Meniskus auch ohne jede Erschütterung plötzlich weiter stieg. Die angeführten Beobachtungen, die bei den Experimenten nebenbei constatirt wurden, sind vom Standpunkt der Lippmann'schen Theorie aus kaum zu erklären. Ich habe sie oben nicht erwähnt, weil sie nicht bei allen Beobachtungen gleichmässig vorkamen, sondern nur zuweilen constatirt wurden.

§ 8.

Ich gehe nun zur Besprechung des vierten Schlusses über, der aus den Beobachtungen I. und II. gezogen wurde: «Wenn man von einer Gleichgewichtslage ausgeht und immer grössere elektrische Differenzen an der capillaren Oberfläche erzeugt, so nimmt die Depression, also die Capillaritätsconstante, immer zu, aber bei einer Verringerung der elektrischen Differenz nimmt sie nicht immer ab, sondern sehr häufig sogar noch zu.

Dieses Gesetz hatte sich bei den ersten Tabellen mit sehr geringen Ausnahmen bestätigt gezeigt. Diese beiden Beobachtungsreihen sind insofern abweichend von den übrigen, als bei ihnen grössere und kleinere elektrische Differenzen untermischt wirkten. Eine Gesetzmässigkeit, die sich bei ihnen

zeigt, wird sich also, das kann man von vornherein annehmen, noch deutlicher bei solchen Beobachtungsreihen erkennen lassen, bei denen man die Potentialdifferenzen nicht unregelmässig wachsen und abnehmen lässt, sondern bei denen ein stetiges Wachsthum und eine stetige Abnahme stattfindet. Bei den in dieser Weise angestellten Beobachtungen hat sich nun der erste Theil unserer Behauptung auch regelmässig bestätigt gezeigt, dass bei immer grösseren Potentialdifferenzen die Depression des Quecksilbers fortwährend zunimmt. Ein gutes Beispiel dafür liefert die Tabelle VI. Dort nimmt die elektrische Differenz von 0,0010 bis 1 D zu, wobei die Depression von 34 bis 767 Skalentheilen wächst. Alle andern in dieser Weise angestellten Beobachtungsreihen gaben qualitativ dasselbe Resultat, wenn auch quantitativ die Zahlen zum Theil sehr erheblich von einander abwichen. Noch deutlicher zeigte sich dies, wenn nicht nach jeder Stromschliessung der Strom wieder geöffnet wurde, sondern wenn sofort durch Einschaltung von Zweigwiderständen die Potentialdifferenz vergrössert wurde. Eine solche Beobachtungsreihe giebt die folgende Tabelle:

VII.

E	M
0,0088	134
0,0914	398
0,1211	427
0,1324	468
0,2138	526
0,6501	689
0,6933	756
0,7414	785
0,7555	797
0,8500	843
0,8871	858

Jeder grösseren elektromotorischen Kraft in einer zunehmenden Reihe entsprach also die grössere Capillarconstante. Wenn dagegen die Grösse der Potentialdifferenzen bald zunahm, bald abnahm, oder wenn nach einer zunehmenden Reihe eine abnehmende folgte, so entsprach nicht immer die grössere Capillarconstante der grösseren elektromotorischen Kraft, son-

dern auch bei abnehmenden elektromotorischen Kräften nahm die Capillarconstante noch zu, manchmal bis zu ganz geringen Kräften, bei denen dann wieder eine kleine Abnahme sich zeigte. Wir haben diesen Umstand schon ausführlich in § 5 besprochen und Belege dafür angeführt. Die Abnahme erfolgte gewöhnlich erst bei einer elektromotorischen Kraft unter 0,1 D, oft jedoch trat sie auch schon früher ein. In der Mehrzahl der Beobachtungen erfolgte die Abnahme erst wieder bei 0,05 bis 0,03 D.

§ 9.

Die beiden in §§ 7 und 8 angeführten und allgemein bestätigten Thatsachen, sowie die Anzahl von kleineren Beobachtungen, die in § 7 angeführt sind, legen die Erklärung nahe, dass die beobachteten Erscheinungen von 2 Umständen abhängen, nämlich 1) von der Erzeugung und Ausbreitung einer Wasserstoffschicht an der Grenzfläche von Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure und 2) von der theilweisen Absorption und Fortführung dieser Wasserstoffschicht durch die Schwefelsäure. Durch diese beiden Annahmen, die sich bei der ganzen Anordnung der Versuche von vornherein als natürliche darbieten, lassen sich die Erscheinungen sämmtlich ungezwungen erklären. Wir haben hier zwei von einander unabhängige Kräfte, die in jedem Augenblick zusammenwirken. Bei jeder Annahme zweier von einander unabhängiger Kräfte lässt sich das Resultat hervorbringen, das sich bei unseren Beobachtungen gezeigt hatte, dass nämlich der grösseren elektromotorischen Kraft nicht immer die grössere Depression des Quecksilbers entspricht. Wir brauchen blos die Bedeutung der Zeichen, die wir auf S. 23 eingeführt haben, zu ändern. Unter A_n und B_n verstehen wir wieder die in den Beobachtungen sich zeigenden wirklichen Verschiebungen des Meniskus, unter α_n und β_n die Elementarverschiebungen, nur dass wir von diesen hier annehmen, dass sie nicht direkt durch die elektromotorischen Kräfte P_n hervorgebracht sind, sondern durch den von diesen erzeugten Wasserstoff, soweit er nicht durch die Absorption der Schwefelsäure fortgeführt wird. Wäre α_i immer $> \alpha_k$, wenn $P_i > P_k$ ist, so könnten wir

annehmen, dass die Absorption des Wasserstoffs durch die Schwefelsäure immer erst nach dem Aufhören des Stromes stattfindet. Offenbar wäre eine solche Annahme willkürlich und wir finden in der That auch bei der Betrachtung der Ausschläge, auf variable Nullpunkte reducirt, d. h. also der Ausschläge $A_i - B_{i-1}$, dass $\alpha_i < \alpha_k$ sein kann, auch wenn $P_i > P_k$ ist. Wir werden also durch die Beobachtungen darauf geführt, anzunehmen, dass auch schon während der Wirkung des Stromes Absorption des Wasserstoffs durch die Schwefelsäure stattfindet. Wir hätten uns also den Vorgang bei diesen Erscheinungen folgendermassen zu denken: Durch den elektrischen Strom wird die verdünnte Schwefelsäure elektrolytisch zerlegt. An der capillaren Elektrode sammelt sich bei unserer Anordnung Wasserstoff. Der erzeugte Wasserstoff wird nun theilweise von der Schwefelsäure absorbirt, theilweise tritt er an die Grenze des Quecksilbers und der Schwefelsäure und ändert so die Capillaritätsconstante, da jetzt an der Grenzfläche drei Stoffe, Quecksilber, Schwefelsäure und Wasserstoff zusammenkommen. Je grösser nun die Intensität des Zweigstromes ist, d. h. da der Widerstand ziemlich constant bleibt, je grösser die Potentialdifferenz ist, um so mehr Wasserstoff wird erzeugt; aber nicht aller Wasserstoff tritt an die Grenzfläche, sondern es wird immer ein Theil von der Schwefelsäure sofort absorbirt. Sowie der elektrische Strom aufhört, hört auch die Wasserstoffentwickelung auf und die Absorption der Schwefelsäure tritt allein in Kraft, aber es bleibt doch noch immer eine Wasserstoffschicht an der Grenzfläche übrig und diese ist der Grund davon, dass beim Aufhören des Stromes der Meniskus nicht wieder auf seinen ursprünglichen Platz zurückkehrt. Je öfter nun der Strom geschlossen und geöffnet wird, um so mehr wird die Dicke der Wasserstoffschicht, die beim Oeffnen des Stromes übrig bleibt, wachsen, um so mehr wird also der Nullpunkt verschoben sein[1]). Wird der Strom

[1]) Herr Quinke meint (Pogg. Ann. Bd. 139. S. 70), dass, wenn die Grenzfläche von Hg und SO_4H_2 sich mit elektrolytisch abgeschiedenem gasförmigen Wasserstoff bekleidet, dass dann die capillare Spannung dieser Grenzfläche sich der Summe der capillaren Spannungen einer

nur ganz geringe Zeit geschlossen, nämlich nur so lange Zeit, als man zum Umlegen des Commutators mit der Hand braucht, so kann auch die abgelagerte Wasserstoffschicht nur sehr gering und oft unmerklich sein. Wenn der Strom lange geschlossen ist, also viel Wasser zersetzt wird, so kann die Dicke der fest abgelagerten Wasserstoffschicht allmälig so gross werden, wie die in jedem Zeittheilchen neu erzeugte Wasserstoffmenge. Dadurch konnte es kommen, dass beim Oeffnen des Stromes der Meniskus manchmal eine Zeit lang auf derselben Stelle stehen blieb, auf der er während der Dauer des Stromes war. Da die Schwefelsäure dann aber immer noch Theilchen absorbirt, so kann die Dicke der Wasserstoffschicht verringert werden und man bemerkt dann wieder ein Zurückgehen des Meniskus. Hieraus ergiebt sich auch, dass die Paalzow'sche Erklärung dieser Erscheinungen nur theilweise richtig ist. Denn wenn die Oberfläche des capillaren Fadens etwas oxydirt ist, so wird natürlich die erste Wirkung des Wasserstoffs in statu nascendi die sein, dass er das Quecksilber dort oxydirt und ein Zurückgehen des Meniskus veranlasst. Aber es ist schon schwierig anzunehmen, dass sich im Moment, wo der Strom aufhört, die Oberfläche des Meniskus durch die Schwefelsäure sofort wieder oxydiren soll. Wäre aber die Oxydation auch wirklich eine momentane, so müsste sie auch dann eintreten, wenn der Strom längere Zeit geschlossen war. In diesem Falle jedoch ist, wie eben bemerkt wurde, ein Zurückgehen des Meniskus oft erst nach einiger Zeit constatirt worden. Möglicherweise rührt die grosse Verschiedenheit in den Ausschlägen, die ich beim Beginn der einzelnen Experimente mit derselben Potentialdifferenz erhielt, von einer ursprünglichen Oxydation des Quecksilbers her. Denn wenn die erste Wirkung des Wasserstoffs eine Desoxydation des Quecksilbers ist, so wird natürlich die davon herrührende Depression des Meniskus eine weit grössere sein, als wenn sie

---

freien Quecksilber- und einer freien Wasserfläche, d. h. der Grösse 55,03 + 8,25 mgr., nähern wird. Dabei nimmt er also an, dass die Oberflächenspannung gegen Wasserstoff eben so gross ist wie gegen atmosphärische Luft, was der Theorie nach wegen der ungleichen Massen nicht ganz gerechtfertigt ist.

nur durch die Ablagerung einer dünnen Schicht Wasserstoff entsteht. Diese Verschiedenheit der ersten Wirkung des Stromes war sehr bedeutend. Es ergaben sich z. B., wenn ich zuerst eine Potentialdifferenz von 0,05 wirken liess, an verschiedenen Tagen folgende Werthe für die Abweichung des Meniskus: 301, 279, 91, 101, 338, 318, 188, 46, 108, 86, 72, 53, 34.

Von dieser Erklärungsweise unserer Erscheinungen aus, die nach den Ausführungen des Herrn Quinke mit allen anderen Erscheinungen der Ausbreitung in Uebereinstimmung steht, lässt sich auch einsehen, wodurch Herr Lippmann abweichende Resultate erhalten hat. Herr Lippmann giebt nur eine einzige Beobachtungsreihe an, von der er allerdings sagt, dass sie mit den übrigen gut übereinstimme. Die Methode, die Herr Lippmann dazu anwandte, bestand darin, dass er durch einen elektrischen Strom das Zurückgehen des Quecksilbermeniskus in einer in Schwefelsäure eingetauchten Spitze erzeugte und dann durch Luftdruck den Meniskus wieder auf die erste Lage vor das Fadenkreuz eines Mikroskops zurückbrachte. Wenn Herr Lippmann z. B., wie er auf S. 507 anführt, beim Beginn der Experimente die elektromotorische Kraft 0,016 D wirken liess, so stieg der Meniskus etwas in die Höhe und man musste einen Druck von 15 mm. Quecksilber anwenden, um ihn wieder vor das Fadenkreuz zu bringen. Um nun eine zweite elektrische Differenz wirken zu lassen, konnte er zwei Wege einschlagen. Er konnte entweder wieder den atmosphärischen Druck eintreten lassen, dann stieg der Meniskus wieder in die Höhe und wenn er nun den Strom ausschaltete, so ging er wieder zurück und konnte durch einen kleineren Druck wieder vor das Fadenkreuz gebracht werden. Bei dieser Methode wird also der Meniskus bei einem Experiment 4 mal herauf und hinunter geschoben und es ist möglich, dass dabei die Wasserstoffschicht an dem Meniskus von der Schwefelsäure absorbirt wird. Sonst hätte auch Herr Lippmann constatiren müssen, dass der Meniskus nicht wieder vor das Fadenkreuz zurückkommt, wenn man den Strom öffnet, was er ja bei anderer Gelegenheit selbst angiebt (S. 542). Oder wenn er dies hier auch gefunden hätte, hätte er nicht behaupten können, dass der Meniskus «exactement» auf die frühere Stelle

zurückkehre. Weit wahrscheinlicher jedoch ist folgende Möglichkeit: Nachdem der Druck von 15 mm. ausgeübt wurde, wird der Strom geöffnet. Dann muss der Meniskus über die ursprüngliche Gleichgewichtslage hinaus springen und ein Theil des Quecksilbers, grade derjenige, der vorher den Meniskus gebildet hatte, wird aus der capillaren Spitze herausgedrängt. Lässt man nun wieder Atmosphärendruck eintreten, so geht das Quecksilber zurück und man hat jetzt wieder eine frische Quecksilberoberfläche. Auf diese Weise wird das Anwachsen der Wasserstoffschicht an der Grenzfläche verhindert, und Herr Lippmann konnte in Folge dessen auch nicht die Beobachtungen machen, die ich gemacht habe. Die beiden Apparate, die er für gleich hält, sind also in ihren Wirkungen nicht gleich. Der von Herrn Lippmann benutzte Apparat giebt nur die Ablenkungen α, während der meinige die Ablenkungen A anzeigt, und grade aus den Depressionen A ergiebt sich die einfache Erklärung der Erscheinungen durch die Annahme einer Wasserstoffschicht.

Lebenslauf.

Ich, Leo Graetz, bin am 26. September 1856 als Sohn des Prof. Dr. H. Graetz und seiner Frau Marie geb. Monasch geboren. Ich gehöre der jüdischen Religion an. Den Gymnasial-Unterricht erhielt ich auf dem Gymnasium zu St. Elisabet, das unter der Leitung des Prof. Dr. Fickert steht. Dort regte mich hauptsächlich der Unterricht des Prof. Dr. Kambly so an, dass ich beschloss, als ich zu Michaelis 1875 mit dem Zeugniss der Reife entlassen wurde, Mathematik und Physik zu studiren. Ihm, sowie dem hochverehrten Direktor Dr. Fickert statte ich hiermit den Tribut meiner Dankbarkeit ab. Ich besuchte, nachdem ich unter dem Rektorat des Prof. Dr. Galle immatrikulirt war, zuerst ein Semester die hiesige Universität, ging darauf nach Berlin, wo ich 4 Semester studirte und kehrte dann nach Breslau zurück, um meine Studien hier fortzusetzen. Ich hörte die Vorlesungen folgender Herren Professoren:

In Breslau: *F. Cohn*, *Dorn*, *Galle*, *Löwig*, *Meyer*, *Rosanes*, *Schröter*.

In Berlin: *du Bois-Reymond*, *Helmholtz*, *Kirchhoff*, *Kronecker*, *Kummer*, *Wangerin*, *Weierstrass*, *Zeller*.

In Berlin arbeitete ich im physikalischen Laboratorium unter der Leitung des Herrn Geheimrath Helmholtz, und hier unter der des Herrn Prof. O. E. Meyer. Allen den genannten Herren, insbesondere den Herren *Helmholtz*, *Kirchhoff*, *Meyer*, durch deren persönliche Unterweisung ich in meinen Studien vielfach gefördert wurde, sage ich hiermit meinen besten Dank.

Schliesslich ist es mir ein Bedürfniss, auch bei dieser Gelegenheit meinen geliebten Eltern den herzlichsten Dank auszusprechen für die grosse Liebe und Sorgfalt, mit der sie meine Erziehung leiteten und meinen Studien beistanden.

Thesen.

1. Die elektromagnetische Lichttheorie ist der Fresnel'schen vorzuziehen.
2. Die Hypothese der Atomverkettung giebt keine befriedigende Erklärung der chemischen Erscheinungen.
3. Die elektrocapillare Kraftmaschine ist dem Prinzip nach von allen elektrischen Motoren am meisten vervollkommnungsfähig.
4. Die Theorie der Wirbelatome bietet eine physikalisch und philosophisch gleich genügende Erklärung der Naturerscheinungen.